

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-106106

(43)公開日 平成5年(1993)4月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	4/00	A 7199-3B		
	6/38	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平3-267523	(71)出願人	000001096 倉敷紡績株式会社 岡山県倉敷市本町7番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月16日	(72)発明者	池田 巧 大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡績株式会社技術研究所内
		(72)発明者	山田 優 三重県津市江戸橋3丁目85番地 倉敷紡績株式会社津工場内
		(72)発明者	野島 昌治 三重県津市江戸橋3丁目85番地 倉敷紡績株式会社津工場内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 獣毛蛋白質を結合した重合体繊維

(57)【要約】

【目的】 獣毛繊維の代替品にもなり、該繊維特有の諸性質を具備する重合体繊維を提供する。

【構成】 獣毛可溶化処理によって調製された蛋白質とビニル系ポリマーとの重合体生成物を紡糸延伸して得られる獣毛蛋白質と結合した重合体繊維。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 獣毛可溶化处理によって調製された蛋白質とビニル系モノマーとの重合体生成物を紡糸延伸して得られる獣毛蛋白質を結合した重合体繊維。

【請求項2】 獣毛が羊毛である請求項1記載の繊維。

【請求項3】 獣毛の可溶化处理によって調製された蛋白質とビニル系モノマーを重合媒体中で重合させ、得られた重合体生成物を紡糸延伸することを特徴とする獣毛蛋白質を結合した重合体繊維の製造方法。

【請求項4】 重合媒体が塩化亜鉛水溶液である請求項3記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、獣毛の可溶化处理によって調製される蛋白質とビニル系モノマーとの重合体を原料とする繊維に関する。

## 【0002】

【従来の技術】羊毛等の獣毛繊維は、特有の暖感触があり、保温性が良く、柔軟で軽く、良好な吸湿性を示すだけでなく、優れた紡織性や染色性を有するので、繊維としては非常に有用なものであるが、天然物のため限られた繊維度、繊維長の繊維しか得られずスト高であり、利用が制限されている。

【0003】このため、この種の繊維の代替品として、主として食料蛋白質、例えば、牛乳蛋白質（カゼイン）、トウモロコシ蛋白質、酵母蛋白質、大豆蛋白質、落花生蛋白質およびゼラチン等やこれらの蛋白質の誘導体をビスコースに混合紡糸したブレンド繊維（例えば、特公昭35-2053号および同36-20765号各公報参照）およびこれらの蛋白質とビニル系モノマーとの共重合体を紡糸して得られる繊維の（例えば、特公昭37-18387号、同38-9431号および同40-9059号各公報参照）が開発され、実用に供されている。

【0004】しかしながら、この種の繊維には、僅か約3~40%程度しか含まれない蛋白質成分を貴重な上記食料資源を犠牲にして精製しなければならない難点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、当該分野の従来技術においては全く認識されていなかったこの技術的課題、即ち、獣毛蛋白質を再生繊維として利用するという技術的課題（この理由は、獣毛はジサルファイト結合で強固に架橋されているので、可溶化が非常に困難であり、また、強い条件下で溶解するとアミノ酸まで分解が進行するので、獣毛蛋白質を効率よく回収できないということに起因すると考えられる）を克服して上記の問題点を解決するためになされたものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】即ちこの発明は、獣毛の

可溶化处理によって調製される蛋白質とビニル系モノマーとの重合体生成物を紡糸延伸して得られる獣毛蛋白質を結合した重合体繊維に関する。

【0007】本発明に使用する獣毛は典型的には羊毛であり、その他、アルパカ、モヘア、アンゴラ、カシミア、羽毛等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0008】獣毛の可溶化処理法としては、弱アルカリ性液状媒体中において比較的高濃度の酸化剤を用いる酸化分解法、獣毛の成分であるケラチンを加水分解する各種の蛋白質分解酵素を用いる酵素法、およびメルカプトエタノールやメルカプトエチルアミン等を用いる還元法等が例示されるが、酸化分解法が好ましく、これについてはさらに詳述する。

【0009】酸化分解法に使用する液状媒体としては水、アルコール類（メタノール、エタノールおよびプロパノール等）が一般的であり、これらは所望により2種以上併用してもよい。これらの液状媒体の弱アルカリ性領域へのpH調製剤としてはアンモニア、アルカリ金属水酸化物、アミン類およびアルカリ金属炭酸塩等が例示され、これらは使用する液状媒体や酸化剤の種類等に応じて適宜選定すればよい。

【0010】酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過蟻酸その他の過酸化物が例示されるが、安価で扱い易く、獣毛の可溶化後の後処理が容易で可溶化物中に有害成分を残存させない等の理由から過酸化水素が最も好ましい。酸化剤の濃度は通常20%以上、好ましくは25%~35%である。獣毛の可溶化は使用する酸化剤の種類や濃度および溶解媒体の種類によって左右されるが、可溶化時間は一般的に約0.1~1.0時間である。たとえば35%過酸化水素とアンモニアを用いてpHを約8に調整した処理水を使用する場合には、獣毛を浸漬すると約100℃近くまで自然に昇温し、1時間以内に可溶化は完了し、未溶解物はほとんど残存しない。獣毛以外の夾雑物が存在する場合には、100メッシュ程度のフィルターを用いる濾過処理をおこなえばよい。

【0011】得られた獣毛溶液から獣毛を固体状蛋白質として回収する方法としては、

(i)揮発性の無機酸を添加することによってゲルとして回収する方法およびさらにアルコールやアセトン等の揮発性溶媒で脱水する方法

(ii)有機酸と混合し獣毛可溶化物を沈殿させ分離する方法および

(iii)獣毛可溶化物溶液を架橋処理によって該可溶化物を水不溶化物として回収する方法等が例示されるが、本発明においては、(i)および(ii)の方法が好ましい。

【0012】上記の方法によって回収された固体状蛋白質を乾燥処理に付すことによって、粒径約1μ~100μ程度の獣毛粉末が得られる。

【0013】本発明に用いるビニル系モノマーは、上記

の獣毛の可溶化処理によって得られる蛋白質と重合し得るビニル系モノマーであり、例えば、アクリロニトリル、である。アクリロニトリルと他の複数のビニルモノマーとを併用することも可能である。例えばアクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルクロライド、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸が挙げられる。高分子化した時の凝集力の点でアクリロニトリルを全ビニル系モノマーの70%~80%にすることが好ましい。

【0014】上記の獣毛蛋白質とビニル系モノマーとの共重合をおこなう媒体としては、塩化亜鉛水溶液、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミド等が例示されるが、獣毛蛋白質の溶解性の点で、塩化亜鉛水溶液が好ましい。例えば、塩化亜鉛60%水溶液100mlには、上記羊毛粉末約20gは、赤ベージュ色の溶液となって完全に溶解する。

【0015】上記重合媒体に獣毛粉末を溶解させた溶液にビニル系モノマーを加え、さらに重合開始剤を添加して獣毛蛋白質とビニル系モノマーとの重合をおこなう。

【0016】獣毛蛋白質とビニル系モノマーとの反応比は特に限定的ではないが、通常は獣毛蛋白質：ビニル系モノマー=1：9~5：5であり、獣毛蛋白質の量が少なすぎると、最終繊維製品に獣毛繊維の特性を十分に付与できる。

【0017】重合開始剤としては過硫酸アンモニウム、過硫酸カリまたは過酸化水素等のラジカル重合開始剤をビニル系モノマーに対して約0.1~5%使用するのが好適であるが、レドックス触媒、例えば、過硫酸塩-亜硫酸塩、塩素酸-亜硫酸塩または過酸化水素-第一鉄塩等を用いてもよい。

【0018】一般的な重合反応温度は、ラジカル重合開始剤を用いる場合には、約60~80℃であり、レドックス触媒を用いる場合には、約15~40℃である。

【0019】なお、獣毛蛋白質は、可溶化処理後、一旦、粉末として分離せず、可溶化溶液のまま上記重合反応に供してもよい。この場合、重合媒体として使用できる塩化亜鉛の高濃度水溶液中において、獣毛を過酸化水素等の酸化剤の作用によって可溶化することによって重合処理操作が一層簡便になる。

【0020】上記重合反応によって調製される重合体を常法に従って、紡糸工程に付すことによって、本発明による獣毛蛋白質と結合した重合体繊維が得られる。この場合、反応混合物から重合体を一旦分離して塩化亜鉛濃厚水溶液に溶解して紡糸ドープを調製してもよく、また該反応混合物をそのまま加温して紡糸ドープを調製してもよい。

【0021】即ち、上記紡糸ドープは、適当な孔径を有するノズルから-4~25℃に保持した水性凝固液、例

えば塩化亜鉛水溶液（濃度約10~40%）中に押し出して凝固させ、該凝固糸を約50~80℃の温水中で約1.1~3倍に予備延伸した後、100℃もしくはそれ以上の温度、例えば水蒸気中で約3~7倍に延伸して巻き取る。

#### 【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

#### 実施例1

羊毛/麻/ポリエステル=5/1/4の混紡糸200gに35%の過酸化水素水と28%アンモニウム水を用いてpH8に調製した処理水700mlを加え室温下で放置した。30分後に激しく反応し、放置から60分後に反応は終了した。反応混合物を100メッシュフィルターで濾過したところ、ほぼ完全に麻、ポリエステルは炉別できた。濾液である羊毛溶液に酢酸を加えpHを下げた。この液にアルコールを混合し、一晚放置した。次いで上澄みを捨て、沈殿として回収された羊毛蛋白質を更にアルコールで洗浄した。最後にアセトンで洗浄し、風乾した。この操作により約70gの淡黄色、無味無臭の粉末が得られた。得られた粉末状蛋白質のアミノ酸分析値およびIRチャートを表1および図1にそれぞれ示す。

#### 【0023】

#### 【表1】

10

20

30

40

50

アミノ酸	羊毛粉末 (mol%)
ASP	9.67
THR	6.82
SER	8.85
GLU	15.38
GLY	8.72
ALA	6.38
CYS	—
VAL	7.40
MET	0.06
ILE	4.01
LEU	9.01
TYR	1.88
PHE	2.77
LYS	1.61
HIS	0.47
TRP	—
ARG	8.48
PRO	8.48

【0024】上記粉末15gを塩化亜鉛37.5%水溶液(50~60℃)200mlにゆるく攪拌しながら溶解させて得られた赤茶色透明溶液に、攪拌下、液温を15℃に保ちながら、アクリロニトリル15ml、2.5%の亜硫酸ナトリウムを含む37.5%塩化亜鉛水溶液(以下、I液という)10mlおよび1.5%の過硫酸アンモニウムを含む37.5%塩化亜鉛水溶液(以下、II液という)8mlを加え、重合反応をおこなった。30分間経過後、乳白色に変色した反応溶液に、さらにI液15mlとII液12mlを添加して反応を続行した。3時間経過後、乳白色固体が析出し、アクリロニトリルの特異臭は消失した。該反応物を60℃の恒温器中で12時間放置することによって、透明で赤レンガ色の粘稠なポリマー水溶液(粘度:144P)が得られた。該ポリマーは極めて安定で、密栓保存下において、少なくとも30日間にわたって色相と粘度の変化は認められなかった。

【0025】上記ポリマー水溶液を孔径0.1mm、孔数25ホール紡糸口金を通して、塩化亜鉛20%水溶液(15℃)中に押し出して凝固させ、凝固糸を紡出浴(浴長:1m)を通してさらに4倍に延伸した後、水蒸気中でさらに4倍に延伸することによって、羊毛蛋白質

と結合した重合体繊維(乾強度:3.5g/d以上)を得た。該繊維のアミノ酸分析値およびIRチャートを表2および図2にそれぞれ示す。

【0026】

【表2】

アミノ酸	羊毛蛋白質と結合した重合体繊維 (mol%)
ASP	10.10
THR	4.46
SER	5.57
GLU	15.38
GLY	5.93
ALA	6.23
CYS	—
VAL	6.25
MET	0.09
ILE	3.82
LEU	9.80
TYR	2.16
PHE	2.80
LYS	1.83
HIS	—
TRP	—
ARG	7.05
PRO	4.86

【0027】実施例2

上記粉末11gを塩化亜鉛60%水溶液200mlにゆるく攪拌しながら溶解させて得られた赤茶色透明溶液にアクリロニトリル32mlを加えた後、攪拌しながら2.3%の亜硫酸ナトリウムを含む60%塩化亜鉛水溶液と1.4%過硫酸アンモニウムを含む60%塩化亜鉛水溶液をそれぞれ4.0ml、3.2mlを加え、30分後にそれぞれ8.0ml、6.4mlを加えた。そしてさらに1時間30分攪拌を続け重合体溶液を得た。上記重合体溶液は加温することなく透明で赤レンガ色の粘稠な溶液である。上記重合体溶液を実施例の1の手順に準拠して、紡糸延伸し、羊毛蛋白質と結合した重合体繊維(3.2g/d以上)を得た。

【0028】実施例3

水600gに塩化亜鉛1000gを溶解させた溶液(85℃)に羊毛トップ80gを浸漬し、次いで35%過酸化水素水50mlを添加し、攪拌しながら羊毛を溶解さ

せた。45分後にほぼ透明なワイン色の溶液を得た。この溶液100mlを分取し、アクリロニトリル15mlを添加した。次に35%過酸化水素水0.02mlさらに硫酸第1鉄溶液(0.05g、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 50ml 60% $\text{ZnCl}_2$ 水溶液)0.5mlを添加した。ゆっくり攪拌しながら50℃で5時間反応させた。実施例2と同様に粘張な赤レンガ色、透明の反応液を得た。その後実施例1の手順に準拠して紡糸延伸し、羊毛蛋白質と結合した重合体繊維(3g/d以上)を得た。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明による獣毛蛋白質と結合した重合体繊維は、獣毛繊維特有の諸特性を十分に具備するので、獣毛繊維の代替品として有用なものであるばかりでなく、天然獣毛繊維では得られない繊維、繊維長の繊維\*

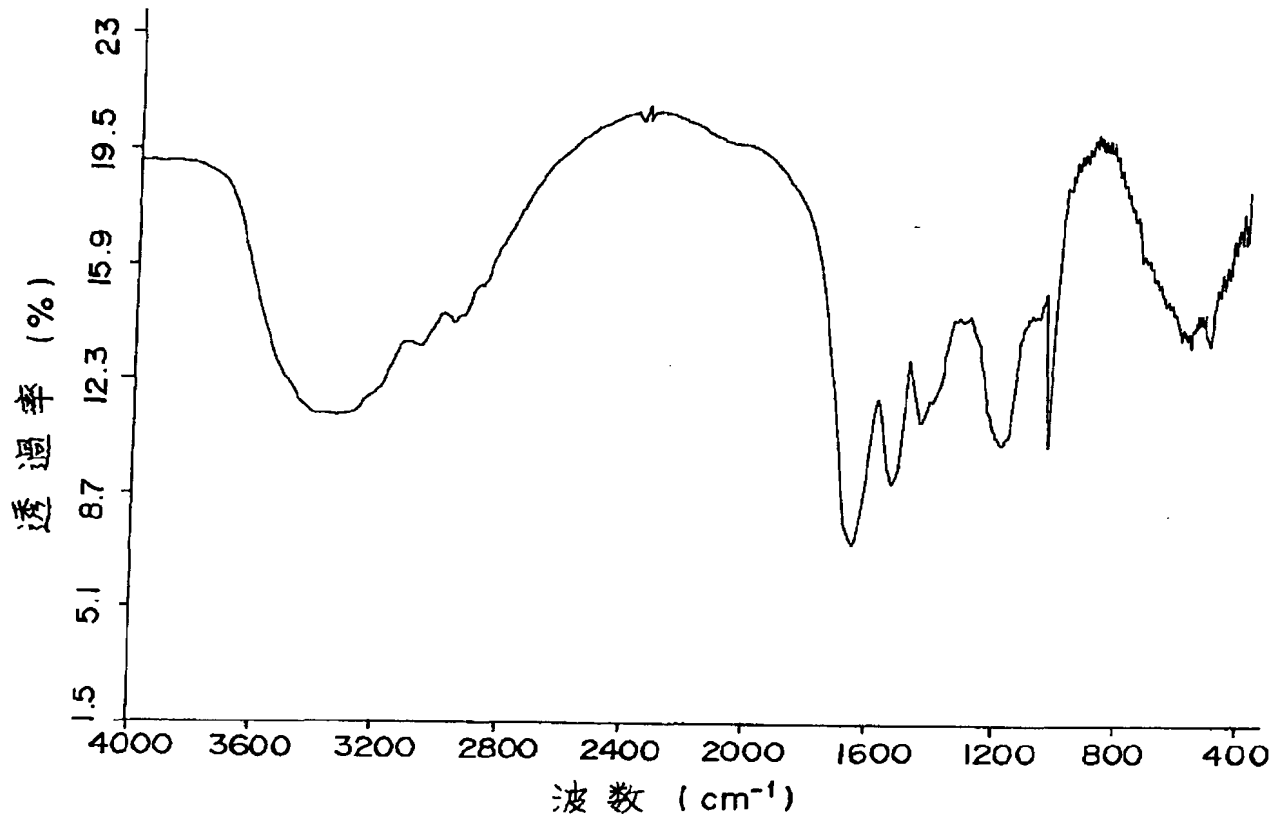
\*とすることができるので、従来の天然獣毛繊維が利用されている分野以外にもニーズに応じた各種繊維製品を供給することができる。また、本発明によれば、獣毛繊維業界において、獣毛繊維や該繊維製布地等の製造工程やこれらの繊維や布地等から衣類を作る際に多量に発生して廃棄処分されていた繊維屑や端切等から貴重な獣毛蛋白質を効率良く回収して再生繊維として有効に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

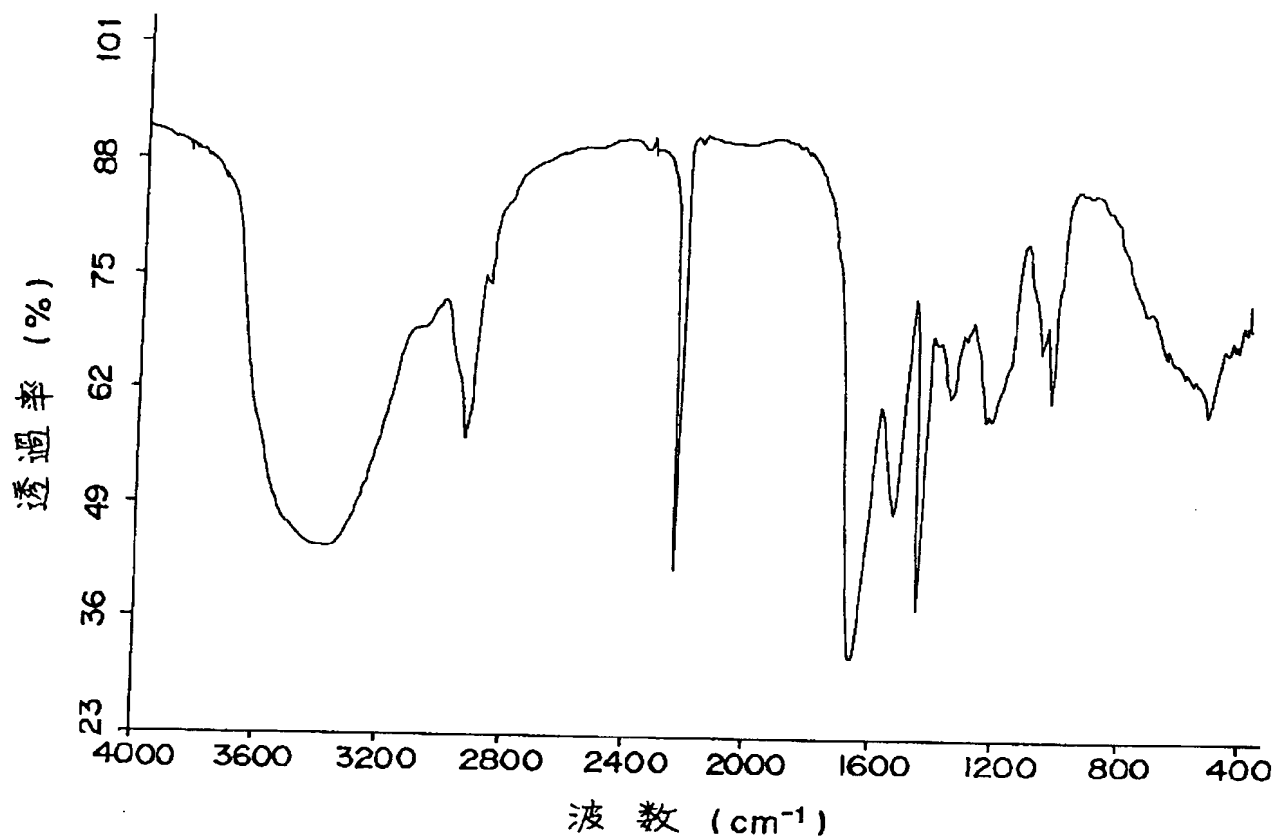
10 【図1】 実施例1で調製した羊毛蛋白質粉末のIRチャートである。

【図2】 実施例1で製造した羊毛蛋白質と結合した重合体繊維のIRチャートである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 近土 隆  
京都府京都市左京区岩倉三宅町303番地

(72)発明者 坂井 史明  
大阪府寝屋川市下木田町14番5号 倉敷紡  
績株式会社技術研究所内